

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/ES05/000024

International filing date: 20 January 2005 (20.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: ES
Number: P200400191
Filing date: 21 January 2004 (21.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



MINISTERIO
DE INDUSTRIA, TURISMO
Y COMERCIO



Oficina Española
de Patentes y Marcas

CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE DE INVENCION número 200400191, que tiene fecha de presentación en este Organismo 21 de Enero de 2004

Madrid, 14 de Marzo de 2005

El Director del Departamento de Patentes
e Información Tecnológica

P.D.

ANA Mª REDONDO MINGUEZ



MINISTERIO
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Oficina Española
de Patentes y Marcas

INSTANCIA DE SOLICITUD

NÚMERO DE SOLICITUD

P200400191

Data 21 GEN. 2004

Región

FECHA Y HORA DE PRESENTACIÓN EN LA O.E.P.M.

FECHA Y HORA PRESENTACIÓN EN LUGAR DISTINTO O.E.P.M.

(4) LUGAR DE PRESENTACIÓN:

BARCELONA

CÓDIGO

08

(1) MODALIDAD:

☒ PATENTE DE INVENCION

☐ MODELO DE UTILIDAD

(2) TIPO DE SOLICITUD:

☐ ADICIÓN A LA PATENTE

☐ SOLICITUD DIVISIONAL

☐ CAMBIO DE MODALIDAD

☐ TRANSFORMACIÓN SOLICITUD PATENTE EUROPEA

☐ PCT: ENTRADA FASE NACIONAL

(3) EXP. PRINCIPAL O DE ORIGEN:

MODALIDAD

Nº SOLICITUD

FECHA SOLICITUD

(5) SOLICITANTE (S): APELLIDOS O DENOMINACIÓN SOCIAL

INSTITUT UNIV DE CIÈNCIA I TECNOLOGIA

NOMBRE

NACIONALIDAD

ESPAÑOLA

CÓDIGO PAÍS

ES

DNVICF

A-61516704

CNAE

731

PYME

(6) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE:

DOMICILIO Álvarez de Castro, 63

LOCALIDAD MOLLET DEL VALLÈS

PROVINCIA BARCELONA

PAÍS RESIDENCIA ESPAÑA

NACIONALIDAD ESPAÑOLA

TÉLEFONO 935793432

FAX 935705745

CORREO ELECTRÓNICO cestevez@iuct.net

CÓDIGO POSTAL 08100

CÓDIGO PAÍS ES

CÓDIGO PAÍS ES

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Dpto. SECRETARÍA GENERAL
REPROGRAFÍA
Panamá, 1 - Madrid 28071

(7) INVENTOR (ES):

APELLIDOS

ESTÉVEZ COMPANYY

GALIÀ PRATS

CASTELLS BOLIART

NOMBRE

CARLES

LIDIA

JOSEP

NACIONALIDAD

ESPAÑOLA

ESPAÑOLA

ESPAÑOLA

CÓDIGO

PAÍS

ES

ES

ES

(8) ☐ EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR

☒ EL SOLICITANTE NO ES EL INVENTOR O ÚNICO INVENTOR

(9) MODO DE OBTENCIÓN DEL DERECHO:

☒ INVENC. LABORAL

☐ CONTRATO

☐ SUCESIÓN

(10) TÍTULO DE LA INVENCION:

PROCEDIMIENTO DE ACILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS EN LÍQUIDOS IÓNICOS

(11) EFECTUADO DEPÓSITO DE MATERIA BIOLÓGICA:

☐ SI

☒ NO

(12) EXPOSICIONES OFICIALES: LUGAR

FECHA

(13) DECLARACIONES DE PRIORIDAD:

PAÍS DE ORIGEN

CÓDIGO

PAÍS

NÚMERO

FECHA

(14) EL SOLICITANTE SE ACOGE AL APLAZAMIENTO DE PAGO DE TASAS PREVISTO EN EL ART. 162. LEY 11/86 DE PATENTES

☐

(15) AGENTE / REPRESENTANTE: NOMBRE Y DIRECCIÓN POSTAL COMPLETA. (SI AGENTE P.I., NOMBRE Y CÓDIGO) (RELLÉNESE, ÚNICAMENTE POR PROFESIONALES)

(16) RELACIÓN DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN:

☒ DESCRIPCIÓN Nº DE PÁGINAS: 9

☒ Nº DE REIVINDICACIONES: 13

☐ DIBUJOS. Nº DE PÁGINAS:

☐ LISTA DE SECUENCIAS Nº DE PÁGINAS:

☒ RESUMEN

☐ DOCUMENTO DE PRIORIDAD

☐ TRADUCCIÓN DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD

☐ DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN

☒ JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASA DE SOLICITUD

☐ HOJA DE INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

☐ PRUEBAS DE LOS DIBUJOS

☐ CUESTIONARIO DE PROSPECCIÓN

☐ OTROS:

FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE

Director General

Josep Castells Boliart

Josep Castells Boliart

(VER COMUNICACIÓN)

FIRMA DEL FUNCIONARIO

NOTIFICACIÓN SOBRE LA TASA DE CONCESIÓN:

Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 2245/1986.

ILMO. SR. DIRECTOR DE LA OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Informacion@oepm.es

www.oepm.es

C/ PANAMÁ, 1 • 28071 MADRID

NO CUMPLIMENTAR LOS RECUADROS ENMARCADOS EN ROJO



RESUMEN Y GRÁFICO

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

Procedimiento de acilación de Friedel-Crafts en líquidos iónicos

Procedimiento de preparación de cetonas aromáticas mediante una reacción de acilación de Friedel-Crafts en un líquido iónico de fórmula (I), en ausencia de cualquier otro catalizador y/o disolvente. En la fórmula (I), [Q]⁺ se selecciona entre cationes imidazolio sustituidos, cationes piridinio sustituidos, cationes amonio y cationes fosfonio. Permite llevar a cabo acilaciones de Friedel-Crafts con buenos rendimientos y alta selectividad en posición para del sustrato aromático de Friedel-Crafts sin usar disolventes clorados ni catalizadores de Friedel-Crafts convencionales. Resulta industrialmente útil porque proporciona una tecnología de "Química verde" para llevar a cabo acilaciones de Friedel-Crafts de aplicabilidad general.

[Q]⁺ [CF₃SO₃]⁻ (I)

GRÁFICO

(VER INFORMACIÓN)



(12)

SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

(21) NÚMERO DE SOLICITUD
1996-000191

(31) NÚMERO

DATOS DE PRIORIDAD

(32) FECHA

(33) PAÍS

(22) FECHA DE PRESENTACIÓN

(62) PATENTE DE LA QUE ES
DIVISORIA

(71) SOLICITANTE (S)

INSTITUT UNIV DE CIÈNCIA I TECNOLOGIA

DOMICILIO Álvarez de Castro, 63. 08100 Mollet del Vallès
(Barcelona)

NACIONALIDAD Española

(72) INVENTOR (ES) Carles Estévez Company; Lúdia Galà Prats; Josep Castells Boliart;

(51) Int. Cl.

GRÁFICO (SÓLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)

(54) TÍTULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE ACILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS EN LÍQUIDOS
IÓNICOS

(57) RESUMEN

Procedimiento de acilación de Friedel-Crafts en líquidos iónicos

Procedimiento de preparación de cetonas aromáticas mediante una reacción de acilación de Friedel-Crafts en un líquido iónico de fórmula (I), en ausencia de cualquier otro catalizador y/o disolvente. En la fórmula (I), [Q]⁺ se selecciona entre cationes imidazolio sustituidos, cationes piridinio sustituidos, cationes amonio y cationes fosfonio. Permite llevar a cabo acilaciones de Friedel-Crafts con buenos rendimientos y alta selectividad en posición para del sustrato aromático de Friedel-Crafts sin usar disolventes clorados ni catalizadores de Friedel-Crafts convencionales. Resulta industrialmente útil porque proporciona una tecnología de "Química verde" para llevar a cabo acilaciones de Friedel-Crafts de aplicabilidad general.

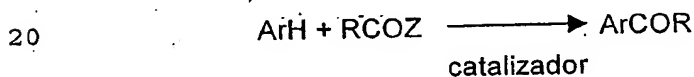
[Q]⁺ [CF₃SO₃]⁻ (I)

Procedimiento de acilación de Friedel-Crafts en líquidos iónicos

- 5 Esta invención se relaciona con el campo de los líquidos iónicos, y con su aplicación en las reacciones químicas como disolventes para propósitos sintéticos y/o catalíticos.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

- 10 Las acilaciones de Friedel-Crafts son una clase de reacciones bien conocida con una gran importancia industrial para la preparación de arilcetonas por acilación de arenos (cfr. p. ej. el libro de texto M.B. Smith and J. March, "March's Advanced Organic Chemistry" 2001, 5th edition, Ed. John Wiley & Sons, pp. 712-716, y los reviews que en él se citan). Los reactivos utilizados
- 15 no son sólo haluros de ácido, sino también ácidos carboxílicos, ésteres, anhídridos y cetenos (cfr. p. ej. R.C. Larock, "Comprehensive Organic Transformations" 1989, VCH: NY, p. 315; y B.C. Ranu et al., J.Org. Chem. 1996, vol. 61, p. 9546). Un esquema de la reacción general podría ser:



- donde ArH representa un sustrato aromático de Friedel-Crafts y RCOZ representa un agente acilante de Friedel-Crafts que se selecciona entre los
- 25 mencionados anteriormente.

- Generalmente las acilaciones de Friedel-Crafts se llevan a cabo utilizando un ácido de Lewis como catalizador, comúnmente AlCl_3 . Sin embargo, existen diversos inconvenientes asociados con este tipo de reacciones. Las
- 30 acilaciones de Friedel-Crafts no son verdaderamente reacciones catalíticas, ya que en realidad consumen un equivalente molar de AlCl_3 por mol de reactivo. El resultado neto es el uso masivo de AlCl_3 y los problemas asociados con la eliminación de sales y óxidos como subproductos. De hecho, el aislamiento del producto normalmente se lleva a cabo deteniendo la
- 35 mezcla de reacción por vertido sobre agua. El proceso de hidrólisis genera una gran cantidad de soluciones acuosas y suspensiones conteniendo sales de aluminio, que requiere etapas de tratamiento adicionales para la

eliminación final de dichas soluciones y suspensiones, y que aumenta significativamente el coste del proceso.

- 5 Otro inconveniente derivado de la aplicación industrial de las reacciones de Friedel-Crafts tiene que ver con el disolvente utilizado. Los disolventes comunes para la reacción incluyen disolventes clorados como el cloruro de metileno o el 1,2-dicloroetano, y disolventes del tipo hidrocarburos volátiles.

- 10 En la sociedad actual la introducción de tecnologías más limpias en la industria (la llamada "Química verde") se ha convertido en una importante preocupación. Así, la búsqueda de alternativas a los disolventes que perjudican el medio ambiente se ha convertido en un tema de la más alta prioridad. En los últimos años, los líquidos iónicos han recibido un aumento del interés como disolventes verdes, principalmente como sustitutos de los
15 medios convencionales en los procesos químicos.

- Los líquidos iónicos son sales orgánicas con puntos de fusión por debajo de 300 °C, y frecuentemente por debajo de la temperatura ambiente. Los cationes más comunes en los líquidos iónicos son derivados de imidazolio y
20 de piridinio, aunque derivados de fosfonio y de tetralquilamonio frecuentemente también pueden usarse. Algunos aniones apropiados para los líquidos iónicos son Cl^- , Br^- , I^- , PF_6^- , CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- y AlCl_4^- .

- 25 Los líquidos iónicos tienen varias propiedades que los hacen adecuados como disolventes potenciales para síntesis. Son líquidos en un amplio intervalo de temperatura. No tienen presión de vapor medible, por lo tanto las reacciones se pueden realizar en reactores cerrados sin liberar ningún vapor a la atmósfera. Muestran muy buenas propiedades de disolución para la
30 mayoría de compuestos orgánicos e inorgánicos. Actúan como ácidos de Brønsted, ácidos de Lewis y/o superácidos. Normalmente tienen una alta estabilidad térmica hasta los 200 °C. No son inflamables, no son caros y son fáciles de preparar.

- 35 En la técnica anterior se conoce la utilización de algunos líquidos iónicos en acilaciones de Friedel-Crafts llevadas a cabo con catalizadores convencionales de Friedel-Crafts, y se han publicado algunas solicitudes de

patente sobre el tema. La solicitud de patente WO 99/19288 describe una acilación de Friedel-Crafts algo especial, llevada a cabo en presencia de un sistema de líquido iónico catalítico complejo formado por un ácido de Lewis (p. ej. FeCl_3) y un compuesto de fórmula QCl , siendo Q un catión orgánico.

5

Algunos materiales alternativos a los ácidos de Lewis se han propuesto como catalizadores para las acilaciones de Friedel-Crafts convencionales, incluyendo zeolitas, superácidos, el sistema perclorato de litio/triflato de lantano, etc. Pero estos catalizadores generalmente son efectivos solo bajo circunstancias restrictivas (cfr. p. ej. A. Kawada et al., Chem. Commun. 1996, p. 183; A. Kawada et al., Synlett 1994, p. 545; y R. Sreekumar et al., Synth. Commun. 1997, vol. 27, p. 777). Las zeolitas también se han propuesto como catalizadores para acilaciones de Friedel-Crafts en líquidos iónicos (cfr. WO 03/028882). Así, de lo conocido en la técnica se deriva que el proporcionar un sistema de reacción para las acilaciones de Friedel-Crafts que no use disolventes tóxicos ni catalizadores de Friedel-Crafts convencionales sería de gran interés en la industria.

10

15

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

20

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso de preparación de cetonas aromáticas mediante una reacción de acilación de Friedel-Crafts en un líquido iónico, entre un sustrato aromático de Friedel-Crafts y un agente acilante de Friedel-Crafts, caracterizado en que el líquido iónico tiene la fórmula (I) y se usa en ausencia de cualquier otro catalizador y/o disolvente; donde $[\text{Q}]^+$ se selecciona del grupo formado por cationes imidazolio sustituidos, cationes piridinio sustituidos, cationes amonio, y cationes fosfonio. Preferiblemente, $[\text{Q}]^+$ es un catión imidazolio sustituido.

25

30



(I)

35

Por sustrato aromático de Friedel-Crafts y por agente acilante de Friedel-Crafts se entiende respectivamente cualquier sustrato y cualquier reactivo que sean capaces de dar una cetona aromática mediante la acil-des-hidrogenación clásicamente conocida como acilación de Friedel-Crafts, una reacción de libro de texto que se supone que transcurre vía una sustitución aromática electrófila y que normalmente necesita un ácido de Lewis como

catalizador (ver las referencias generales citadas anteriormente).

Líquidos iónicos preferidos de fórmula (I) son el trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, el trifluorometanosulfonato de 1,3-dietilimidazolio y el trifluorometanosulfonato de 1,3-dimetilimidazolio. El líquido iónico más preferido es el trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio.

Para llevar a cabo la acilación de Friedel-Crafts, se hace reaccionar un sustrato aromático y un agente acilante en presencia de los líquidos iónicos anteriormente mencionados bajo las condiciones adecuadas para producir una cetona aromática. Aparentemente, el líquido iónico funciona simultáneamente como disolvente y como catalizador.

La reacción es útil con muchos tipos de sustratos. Preferiblemente, el agente acilante de Friedel-Crafts se selecciona entre haluros de ácido carboxílico, anhídridos de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico y ácidos carboxílicos. Más preferiblemente, el agente acilante de Friedel-Crafts es un anhídrido de ácido carboxílico.

En una realización preferida de la presente invención el agente acilante de Friedel-Crafts es anhídrido del ácido acético, anhídrido del ácido propiónico, anhídrido del ácido butanoico, anhídrido del ácido isobutanoico, anhídrido del ácido pentanoico, anhídrido del ácido benzoico, anhídrido del ácido chloroacético, cloruro de acetilo, cloruro de propanoilo, cloruro de butanoilo, cloruro de benzoilo o cloruro de cloroacetilo.

El sustrato aromático de Friedel-Crafts se selecciona entre compuestos aromáticos de tipo bencenoide, compuestos aromáticos de tipo bencenoide fusionados, y compuestos heteroaromáticos que resultan de la sustitución de grupos CH por átomos de N en los anteriores; todos estos sustratos estando opcionalmente sustituidos por sustituyentes que son estables bajo las condiciones de la reacción de Friedel-Crafts, o que han sido adecuadamente protegidos para ser estables, según el conocimiento común y general de una persona experta en la materia (cfr. p. ej. T.W. Greene and P.G.M. Wuts, "Protective Groups in Organic Synthesis", 3th edition 1999, Ed. John Wiley & Sons). Los compuestos que contienen grupos que dirigen en orto-para, incluyendo grupos alquilo, hidroxilo, alcoxilo, halógeno y acetamido, se acilan

fácilmente y dan principalmente o exclusivamente los productos en para. Preferiblemente, el sustrato aromático de Friedel-Crafts es benceno, tolueno o anisol. Más preferiblemente, el sustrato aromático es anisol.

- 5 En una realización particular, el agente acilante de Friedel-Crafts está unido al sustrato aromático de Friedel-Crafts, estando el grupo carbonilo del agente acilante de Friedel-Crafts separado del sustrato aromático de Friedel-Crafts mediante una cadena alifática de 2 a 4 átomos de carbono, con lo que se realiza una ciclación intramolecular, que da un anillo de 5-7 miembros.

10

Las condiciones de reacción adecuadas pueden ser fácilmente determinadas por el experto en la materia. En una realización preferida de la presente invención, la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 150 °C. En una realización más preferida, la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 70 y 100 °C.

15

Excepto si se indica lo contrario, los términos aquí usados tienen los significados indicados a continuación. El término "agente acilante de Friedel-Crafts" incluye los compuestos de las fórmulas generales R^1COX ,

20

$R^1COOCOR^2$, R^1COOH , y R^1COOR^2 ; donde X es un grupo saliente seleccionado entre Cl y Br; R^1 y R^2 son radicales, iguales o diferentes, seleccionados entre el grupo formado por H, (C₁-C₄₀)-alquilo, (C₁-C₄₀)-alquenilo, (C₁-C₄₀)-alquinilo, o cualquiera de esos grupos sustituidos con

25

(C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-alcoxilo, CN, OH o NO₂; R^1 y R^2 pueden también seleccionarse entre β-naftilo, fenilo, Ph-(CH₂)_n- con n=1-3, heterociclos alifáticos y heterociclos aromáticos, y un radical derivado de éstos a través de una mono- o una di-sustitución en sus anillos, siendo los sustituyentes un radical independientemente seleccionado entre el grupo formado por halógeno, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-alcoxilo, CN, OH o NO₂.

30

El término "compuestos aromáticos de tipo bencenoide" se usa para referirse a un anillo aromático único o un(os) anillo(s) aromático(s) múltiple(s), o uno o más anillos aromáticos unidos a uno o más anillos no aromáticos por un grupo tal como un fragmento metileno o etileno. El grupo de unión común puede ser también un carbonilo como en la benzofenona. Pueden también estar sustituidos por uno o más sustituyentes que son estables bajo las condiciones de la reacción de Friedel-Crafts, o que han sido adecuadamente

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de cetonas aromáticas mediante la reacción de acilación de Friedel-Crafts en un líquido iónico, entre un sustrato aromático de Friedel-Crafts y un agente acilante de Friedel-Crafts,
 5 caracterizado porque el líquido iónico tiene la fórmula (I) y se usa en ausencia de cualquier otro catalizador y/o solvente; donde $[Q]^+$ se selecciona del grupo formado por un catión imidazolio-sustituido, un catión piridinio sustituido, un catión amonio, y un catión fosfonio.
- 10
$$[Q]^+ [CF_3SO_3]^- \quad (I)$$
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde $[Q]^+$ es un catión imidazolio sustituido.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde el líquido iónico se selecciona del grupo formado por trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, trifluorometanosulfonato de 1,3-dietilimidazolio, y trifluorometanosulfonato de 1,3-dimetilimidazolio.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, donde el líquido iónico es el trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el agente acilante de
 25 Friedel-Crafts se selecciona entre el grupo formado por un haluro de ácido carboxílico, un anhídrido de ácido carboxílico, un éster de ácido carboxílico y un ácido carboxílico.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde el agente acilante de
 30 Friedel-Crafts es un anhídrido de ácido carboxílico.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-6, donde el agente acilante se selecciona entre el grupo formado por anhídrido del ácido acético, anhídrido del ácido propiónico, anhídrido del ácido butanoico,
 35 anhídrido del ácido isobutanoico, anhídrido del ácido pentanoico, anhídrido del ácido benzoico, anhídrido del ácido chloroacético, cloruro de acetilo, cloruro de propanoilo, cloruro de butanoilo, cloruro de benzoilo y cloruro de

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

ESTÉVEZ COMPANY, Carles
Álvarez de Castro, 63
E-08100 Mollet del Vallès
ESPAGNE

Date of mailing (day/month/year) 09 April 2005 (09.04.2005)	
Applicant's or agent's file reference WO-IUCT-1	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/ES05/000024	International filing date (day/month/year) 20 January 2005 (20.01.2005)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 21 January 2004 (21.01.2004)
Applicant INSTITUT UNIV DE CIÈNCIA I TECNOLOGIA et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. *(If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. *(If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
21 January 2004 (21.01.2004)	P200400191	ES	31 March 2005 (31.03.2005)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Olaiz Alicia
Facsimile No. +41 22 740 14 35	Facsimile No. +41 22 338 71 30 Telephone No. +41 22 338 9288